

別紙では必要類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月 1日

出願番号

Application Number:

特願2000-264953

出 願 / Applicant(s):

藤嶋 昭

光陽電気工事株式会社

2001年 8月31日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

PJ016999

【提出日】

平成12年 9月 1日

【あて先】

特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】

C23F 13/00

【発明の名称】

金属材料の防食方法および防食材

【請求項の数】

9

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5

【氏名】

藤嶋 昭

【発明者】

【住所又は居所】

東京都小平市喜平町2丁目8番地3-504

【氏名】

立間 徹

【発明者】

【住所又は居所】

東京都豊島区池袋本町3丁目21番地15

【氏名】

大古 善久

【発明者】

【住所又は居所】

栃木県宇都宮市宝木町2丁目880番地 光陽電気工事

株式会社内

【氏名】

齋藤 修一

【発明者】

【住所又は居所】

栃木県宇都宮市宝木町2丁目880番地 光陽電気工事

株式会社内

【氏名】

柏崎 勝久

【特許出願人】

【識別番号】

591115936

【氏名又は名称】

藤嶋 昭

【特許出願人】

【識別番号】

591237917

【氏名又は名称】 光陽電気工事株式会社

【代理人】

【識別番号】

100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【選任した代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】

100098383

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 純子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015093

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【書類名】

W)

明細書

【発明の名称】

金属材料の防食方法および防食材

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属材料を光照射時および非照射時において防食する方法であって

光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体と、前記金属材料の腐食電位よりも負の酸化還元電位を有しており、かつ前記光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有するエレクトロクロミック材料とを使用し、光照射時には前記光励起半導体からの電子を前記金属材料へと注入すると共に前記エレクトロクロミック材料に電子を貯蔵し、非照射時においては前記エレクトロクロミック材料から前記金属材料へと電子を注入することを特徴とする、金属材料の防食方法。

【請求項2】前記金属材料上に、前記エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層と、前記光励起半導体からなる半導体層とを設けることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】前記金属材料上に前記エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層を設け、この電子貯蔵層上に、前記光励起半導体からなる多孔質の半導体層を設けることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項4】前記金属材料上に、前記エレクトロクロミック材料からなる粉末と前記光励起半導体からなる粉末との混合物の焼結体を設けることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項5】前記金属材料上に、前記光励起半導体からなる半導体層が設けられており、前記金属材料とは別体の基体上に前記エレクトロクロミック材料が設けられており、このエレクトロクロミック材料と前記金属材料または前記半導体層とを電気的に接続することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項6】金属材料を光照射時および非照射時において防食するための防食材であって、

この防食材が、光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体と、前記金属材料の腐食電位よりも負の酸化還元電位を有しており、かつ前記光励起半導体

の伝導体の電位よりも正の酸化還元電位を有するエレクトロクロミック材料とを備えており、光照射時には前記光励起半導体からの電子を前記金属材料へと注入すると共に前記エレクトロクロミック材料に電子を貯蔵し、非照射時においては前記エレクトロクロミック材料から前記金属材料へと電子を注入することを特徴とする、防食材。

【請求項7】前記金属材料上に設けられている、前記エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層と、前記光励起半導体からなる半導体層とを備えていることを特徴とする、請求項6記載の防食材。

【請求項8】前記金属材料上に設けられている前記エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層と、この電子貯蔵層上に設けられている、前記光励起半導体からなる多孔質の半導体層とを備えていることを特徴とする、請求項6記載の防食材。

【請求項9】前記エレクトロクロミック材料からなる粉末と前記光励起半導体からなる粉末との混合物の焼結体を含むことを特徴とする、請求項6記載の防食材

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

QQ)

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射時および非照射時において金属材料 を防食する方法および防食材に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】金属は非常に優れた構造材料であるが、錆による劣化という短所をもつ。最近、チタン酸化物膜を利用した光カソード防食が新技術として提案された。特開平6-10153号公報においては、ステンレス鋼材の表面に、チタン金属重量に換算して1mg/m²以上のチタン酸化物を含有する被膜を形成している。そして、鋼材表面(つまり被膜表面)へと光を照射すると、ステンレス鋼材がカソードとして働き、チタン酸化物被膜がアノードとして働き、ステンレス鋼材の浸漬電位が300mVだけ卑側へとシフトする。これによってステンレス鋼材をカソード防食できると記載されている。

【0003】また、特開平11-71684号公報においては、前述のチタン酸

化物被膜を形成したステンレス鋼材において、光源の乏しい状態では腐食が進行すると記載されている。そして、この問題点を解決するために、チタン酸化物を含有する表面被膜とステンレス鋼材との中間に中間膜を設け、中間膜は、鉄、バナジウム、銅を含有するチタン酸化物被膜とした。これによって、鉄、バナジウム、銅の価数は、光照射時には低くなり(還元され)、光遮断時には高くなる(酸化される)。従って、光遮断時には鉄、銅、バナジウムから電子が発生し、この電子がステンレス鋼材に注入され、防食効果が持続するものと主張されている

#### [0004]

W.

【発明が解決しようとする課題】しかし、このようにチタン酸化物中に僅かにド ーピングされた異種金属元素の価数の変化に基づく、暗中での防食作用はほとん ど基体できないことは明らかである。

【0005】むろん金属の腐食、特に外部環境に曝露された金属の腐食は、夜間においても進行するので、暗中でも防食作用を有する防食材が求められている。

【0006】本発明の課題は、光照射時におよび非照射時の双方において、金属 材料を有効に防食するための方法、および防食材を提供することである。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者は、金属材料を光照射時および非照射時において防食する方法であって、光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体と、金属材料の腐食電位よりも負の酸化還元電位を有しており、かつ光励起半導体の伝導体の電位よりも正の酸化還元電位を有するエレクトロクロミック材料とを使用し、光照射時には光励起半導体からの電子を金属材料へと注入すると共にエレクトロクロミック材料に電子を貯蔵し、非照射時においてはエレクトロクロミック材料から金属材料へと電子を注入することを特徴とする。

【0008】図1(a)、(b)の模式図を参照しつつ、本発明の原理を説明する。

【0009】エレクトロクロミック材料は、還元性条件下においては、プロトンなどの存在下に還元され、電子とプロトンとを取り込んでブロンズ構造を形成する。そして、酸化性条件下では、電子を放出し、もとの結晶構造に戻る。この酸

化-還元反応は可逆的である。そして、この酸化-還元反応に伴い、特定の色を発色する性質を有している。こうした材料としては、具体的には、遷移金属酸化物である、WO3、MoO3、Nb2O5、V2O5、IrOx、TiO2、NiOx、Cr2O3、WO3-MoO3を挙げることができる。エレクトロクロミック材料としては、完全発色型の材料が特に好ましく、WO3、MoO3、Nb2O5、TiO2、WO3-MoO3が特に好ましい。

【0010】光励起半導体は、光照射時に電子を生成する半導体である。具体的には、TiO2、SrTiO2、Fe2O3、CdS、CdSe、ZrO2、GaP、SiC、Si、Nb2O5、Zn0、WO3、SnO2などが挙げられるが、TiO2、SrTiO3、SiC が特に好ましい。

【0011】図1(a)に示すように、光照射時には、半導体が基底準位から伝導帯に励起される。この伝導帯の電位は、金属材料の腐食電位よりも負でなければならない。半導体中で生成した電子は、金属材料へと移動し、金属材料を還元し、金属材料の電位をその腐食電位よりも負に維持する。これと共に、金属材料からの電子がエレクトロクロミック材料(EC材料)へと移動する。エレクトロクロミック材料は、この電子を取り込み、好ましくは外部からプロトンを取り込んでブロンズ構造に変化し、電子を貯蔵する。この際、可視光の吸収特性の変化を伴うことがある。

【0012】光の照射を停止すると、図1(b)に示すように、半導体の電位は正の方向に移動する。この際、エレクトロクロミック材料からの電子が金属材料へと注入され、金属材料の電位を、その腐食電位よりも負に維持し、防食作用を発揮することを発見した。この方法は、暗中においても金属材料の腐食を防止する実用的な方法であり、産業上有用である。

【0013】エレクトロクロミック材料は、金属材料の腐食電位よりも負の酸化還元電位を有する必要がある。これによって、図1(b)に示すように、非照射時に金属材料へと電子を注入できる。また、エレクトロクロミック材料は、光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有する必要がある。これによって、光照射時に半導体が励起されたときに、図1(a)に示すように、半導体からの電子がエレクトロクロミック材料中へと注入可能になる。

【0014】なお、図1(a)の模式図においては、半導体中で生成した電子が 、いったん金属材料中に入り、金属材料からエレクトロクロミック材料へと電子

が移行している。しかし、半導体からの電子を、金属材料を介在させることなく 、エレクトロクロミック材料へと直接に注入することも可能である。

【0015】金属材料、光励起半導体、エレクトロクロミック材料の位置関係や各構成は、特に限定されない。しかし、光励起半導体は、少なくとも光照射可能な位置になければならない。また、エレクトロクロミック材料は、プロトン源に対して接触していることが好ましい。このプロトン源としては、大気、外気の他、プロトンを含有する流体や固形物がある。

【0016】具体的には、次の形態が好ましい。

(1)金属材料上に、エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層と、光励起 半導体からなる半導体層とを設ける。この場合には、電子貯蔵層と半導体層とは 、金属材料上で互いに重なり合わないことが好ましい。図2(a)はこの形態の 一例である。金属材料11の表面上に、電子貯蔵層12と半導体層13とが交互 に形成されており、各層12と13とは積層されていない。

【0017】(2)金属材料上に、電子貯蔵層と、電子貯蔵層上の多孔質の半導体層とを設ける。図2(b)はこの実施形態を示す。金属材料11上には、電子貯蔵層14が形成されており、層14上に半導体層15が形成されている。半導体層15は多孔質であるので、電子貯蔵層14の表面は微視的には外気と接触する。

【0018】(3)金属材料上に、エレクトロクロミック材料からなる粉末と、 光励起半導体からなる粉末との混合物の焼結体の層を設ける。図2(c)はこの 形態に係る。金属材料11上には、エレクトロクロミック材料からなる粉末16 と、光励起半導体からなる粉末17との混合物の焼結体の層18が設けられてい る。この形態によれば、電子発生源と電子貯蔵源が微視的に見て接近しているの で、電子貯蔵効率が一層高いものと考えられる。

【0019】(4)金属材料上に光励起半導体からなる半導体層が設けられており、金属材料とは別体の基体上にエレクトロクロミック材料を設け、このエレクトロクロミック材料と金属材料または半導体層とを電気的に接続する。このように、防食すべき金属材料と、電子貯蔵源であるエレクトロクロミック材料とを空間的に分離することができる。

【0020】半導体被膜の製法、エレクトロクロミック材料の被膜の製法は、特に限定されないが、例えば次のようにして製造できる。

- (1) チタンアルコキシド、ビス(2,4-ペンタンジオナト) チタンオキシド エタノール溶液(アセチルアセトンチタンオキシドエタノール溶液) などの有機 金属化合物のゾルを、金属材料上に塗布し、熱分解させる。
- (2)金属酸化物の微粒子分散ゾルやスラリーを金属材料上に塗布し、加熱する ことで焼き付ける。
- (3) 溶射法、スパッタリング法などによって金属材料上に被膜を形成する。
- 【0021】この塗布方法としては、ディップコート、スプレーコート、スピンコート、刷毛塗りなどがある。
- 【0022】金属材料は限定はされないが、特にステンレス鋼、炭素鋼、金属メッキ鋼が好ましい。メッキの材質は、亜鉛、亜鉛ー鉄、亜鉛ーアルミニウム、アルミニウム、クロムなどを例示できる。
- 【0023】金属材料とは別体の基体は、金属板などの金属バルク体であってよい。また、基体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリルニトリル等のプラスチックからなるフィルムであってよい。この場合には、フィルムを別体の適当な構造体上に貼りつけることによって、本発明の防食装置を容易に施工できるし、フィルムの張り替えも容易である。こうした別体の基体としては、ガスタンクのような既設構造物を利用できる。
- 【0024】金属材料の表面には、本発明の防食材とは別に、他の防食被膜、特に犠牲防食被膜を形成することができる。こうした防食被膜の材質としては、公知のものをすべて利用できるが、以下のものが好ましい。油性塗料(油性ペイント):ニトロセルロースラッカー(クリヤラッカー、ラッカーエナメル、ハイソリッドラッカー、ホットラッカー、特殊ラッカー):合成樹脂塗料(フタル酸樹脂塗料、アミノアルキド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ビニル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料、,アクリル樹脂塗料、塩化ゴム樹脂塗料、水性塗料、珪素樹脂塗料、フッ素樹脂塗料):特殊性能塗料(粉体塗料、電着塗料、ビニルゾル塗料、非水ディスパージョン塗料、紫外線硬化塗料、電子線硬化塗料):特殊外観塗料(メタリック塗料、多彩模様塗料)。

[0025]

## 【実施例】(実験1)

導電性ガラス(ITO)上に、WO3の微粒子(粒径45μm)とTEOSバインダーとをスピンコート法(1500rpm)によってコーティングし、200℃で30分間焼成した。こうして得られたWO3電極を作用極とした。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金ワイヤー電極を使用した。サイクリックボルタングラム(CV)を測定し、結果を図3、図4に示す。図3は、0.1MのHC1水溶液中で、pH1で測定した結果である。図4は、0.1MのNaC1水溶液中で、pH5で測定した結果である。測定機は、デジタルポテンシャルスタット「HZ-3000」(北斗電工株式会社製)を使用した。なお、図3、図4において、丸印は、同じ溶液中でのTiO2の光電位(光強度10mW/cm2)を示す。

【0026】この結果から見て、光照射時には、WO3は還元され、タングステンプロンズ構造に変化するものと考えられる。

# 【0027】(実験2)

実験1において、+100mV、0mV、-100mV、-200mV、-400mV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0のmV0 mV0 mV0

## 【0028】(実験3)

SUS304からなる基板(0.05 $\mu$ mのアルミナバフ研磨処理)上に、0.05Mのビス2,4-ペンタンジオナトチタンオキシド(アセチルアセトンチタンオキシド)のエタノール溶液300m1を原料とし、スプレーパイロリシス法によって成膜した。成膜温度は300m0.

【0029】また、導電性ガラス(ITO)上に、WO3の微粒子(粒径500 nm)をシリカバインダー(「NDC-100A」日本曹達株式会社製造)中に 0. 116g/m1の割合で分散した分散液を、スピンコーティング法によって 塗布し、成膜し、200℃で30分間焼成した。このWO3電極を、金属材料と 結線した。

【0030】0.1MのNaC1水溶液(pH5)中に、 $WO_3$ 電極と酸化チタン電極とを浸漬した。 $WO_3$ 電極を作用極とした。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金ワイヤー電極を使用した。そして、光照射下(水銀ーキセノン灯:波長360nm:光強度10mW/cm $^2$ :「LA-200UV」 林時計工業製を使用)および非照射下において、 $WO_3$ の反射率の変化を測定した。反射率測定機としては、「LA-200UV」 体験的を使用した。この結果を図100 に示す。

【0031】また、図7には、WO $_3$  電極に-370 mVの定電圧を印加した場合の反射率の変化も示した。定電位印加装置としては、デジタルポテンシャルスタット「HZ-3000」(北斗電工株式会社製)を使用した。この結果から分かるように、酸化チタン電極をWO $_3$  電極に結線し、光を照射することによって、負の定電圧を印加した場合と同様に、WO $_3$  電極の反射率特性が大きく変化する。

## 【0032】(実験4)

実験3と同様の装置を作製した。そして、前述の光を60分間照射し、次いで 光照射を停止した。この間の酸化チタン電極の電位の変化を測定し、図8に示し た。この結果から分かるように、光照射を停止した直後に、酸化チタン電極の電 位は上昇しているが、その上昇は-0.2 V近辺で止まり、60-300分間程 度の間は電位が-0.2 V以下に抑制されている。SUSの腐食電位は-0.1 5 V近辺であるので、その腐食は長時間にわたって防止できることが分かる。

## 【0033】(実験5)

SUS304からなる基板(0.05μmのアルミナバフ研磨処理)の主面を2つの等面積の領域に区分した。そして、この一方の領域上に、0.05Mのビス2,4-ペンタンジオナトチタンオキシド(アセチルアセトンチタンオキシド)のエタノール溶液300m1を原料とし、スプレーパイロリシス法によって成

膜した。成膜温度は300℃であった。

【0034】次いで、基板の他方の領域上に、WO3の微粒子(粒径500nm)をシリカバインダー(「NDC-100A」日本曹達株式会社製造)中に0.116g/mlの割合で分散した分散液を、スピンコーティング法によって塗布し、成膜し、200℃で30分間焼成した。

【0035】3重量%のNaC1水溶液(pH5)中に基板を浸漬した。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金電極を使用した。そして、光(水銀ーキセノン灯:波長360nm:光強度10mW/cm²)を60分間照射し、次いで照射を停止した。このときの基板表面の電極の電位変化を、図9に示す。

【0036】この結果、60分間後に光照射を停止した後にも、長時間にわたって-0.15V以下の電位が保持されることが分かった。

【0037】図10には、上記基板の主面の全面を酸化チタン皮膜単独によって被覆した場合の結果を、比較のために示す。基板表面に酸化チタン皮膜しかない場合には、60分間後の光照射停止の時点で、電極の電位が急激に-0.05V近辺まで上昇している。従って、酸化チタン被膜のみを形成したSUS鋼は、暗中においては防食作用が事実上得られないことが分かる。

#### 【0038】(実験6)

本実験は、酸化チタンの代わりに、チタン酸ストロンチウムを使用する可能性 について検討したものである。

0.02Mのビス2,4-ペンタンジオナトストロンチウムのメタノール溶液 (150m1) と、0.02Mのビス2,4-ペンタンジオナトチタンオキシドのエタノール溶液 (150m1) との混合溶液 300m1 を原料とし、導電性ガラス (ITO) 上に、スプレーパイロリシス法によって成膜した。成膜温度は 300 である。成膜後、電気炉内で 300-600 でアニール処理した。

【0039】3重量%のNaC1水溶液(pH5)中に電極を浸漬し、作用極とした。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金電極を使用した。そして、光(水銀ーキセノン灯:波長360nm:光強度10mW/cm²)を60分間照射し、光電位を測定した。アニール温度と光電位との関係を図11に

示す。

【0040】この結果によると、アニール温度を400℃以下とすることによって、光電位が一層低下することが分かる。この温度は、500℃以下が一層好ましい。このように低い電位が得られることによって、炭素鋼などの更に低い腐食電位を有する金属材料も本発明によって防食可能となる。

【0041】本発明の一形態においては、金属材料は、昼間に太陽光が照射される既設構造物であり、例えばガスタンク、ガードレール、街灯である。

## [0042]

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、光照射時および非照射時の 双方において、金属材料を有効に防食するための方法、および防食材を提供でき る。

## 【図面の簡単な説明】

- 【図1】(a)、(b)は、本発明の原理を説明するための模式図である。
- 【図2】(a)、(b)、(c)は、本発明の防食被膜の一例を模式的に示す図である。
- 【図3】 $WO_3$  からなる電極のサイクリックボルタノグラムを示す(pH1)。
- 【図4】 $WO_3$  からなる電極のサイクリックボルタノグラムを示す(pH5)。
- 【図5】WO3からなる電極のエレクトロクロミック反応を示すものであり、電極への印加電圧を変化させた場合の波長と反射率との関係を示す(pH1)。
- 【図6】WO3 からなる電極のエレクトロクロミック反応を示すものであり、電極への印加電圧を変化させた場合の波長と反射率との関係を示す(pH5)。
- 【図7】酸化チタン電極と ${
  m WO}_3$ 電極とを結線したときの、 ${
  m WO}_3$ 電極のエレクトロクロミック反応への影響を示すグラフである。
- 【図8】酸化チタン電極とWO3電極とを結線し、光照射を60分間継続し、次いで光照射を停止したときの、電位の変化を示すグラフである。
- 【図9】SUS基板表面に酸化チタン電極とWO3電極との双方を設け、光照射を60分間継続し、次いで光照射を停止したときの、電位の変化を示すグラフである。
- 【図10】図9のグラフを、SUS基板表面に酸化チタン電極のみを設けた場合

の電位変化と比較するグラフである。

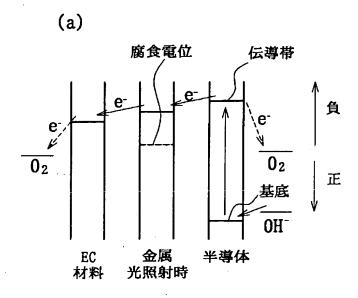
【図11】酸化チタンおよびチタン酸ストロンチウムの混合被膜からなる電極について、被膜のアニール温度と、光照射時の電極の電位との関係を示すグラフである。

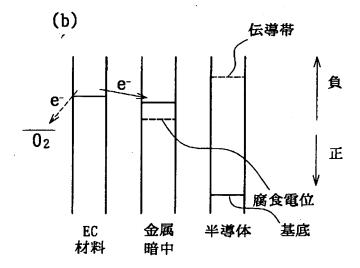
【符号の説明】11 金属材料 12、14 エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層 13 光励起半導体からなる半導体層 15 光励起半導体からなる多孔質の半導体層 16 エレクトロクロミック材料からなる粒子 17 光励起半導体からなる粒子 18 エレクトロクロミック材料からなる粉末と光励起半導体からなる粉末との混合物の焼結体からなる層

【書類名】

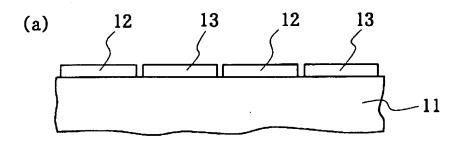
図面

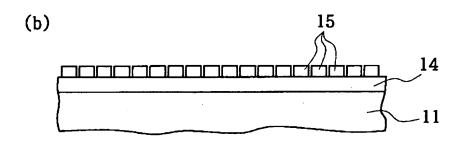
【図1】

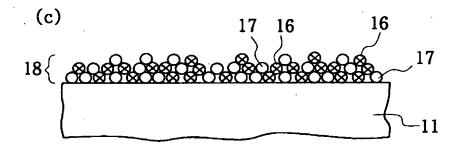




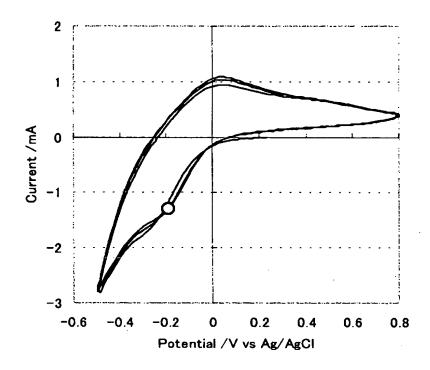
【図2】



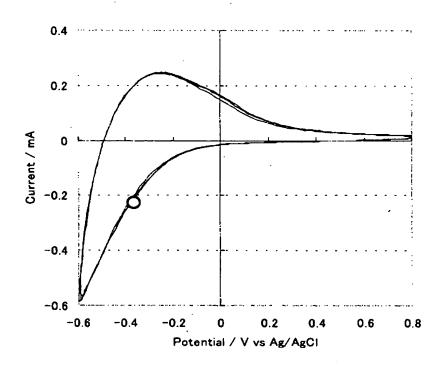




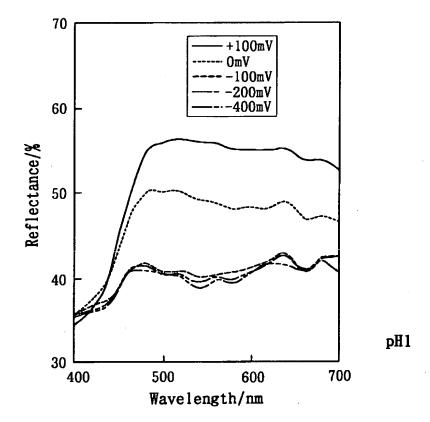
【図3】



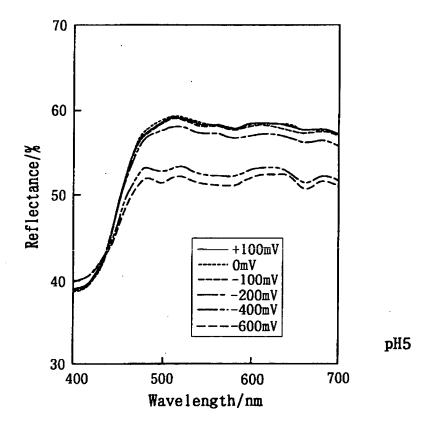
【図4】



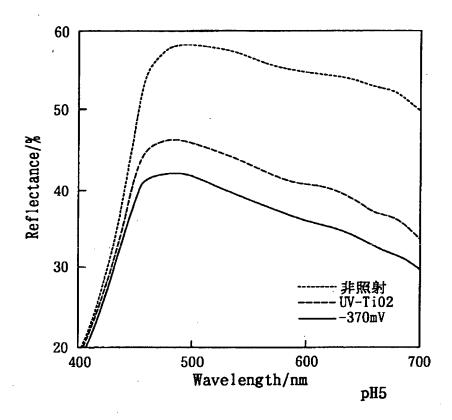
【図5】



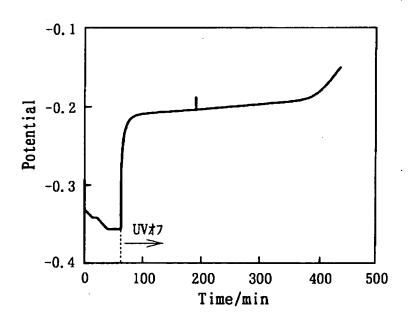
【図6】



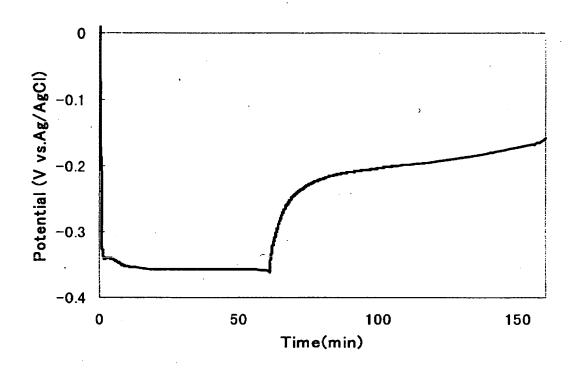
【図7】



【図8】

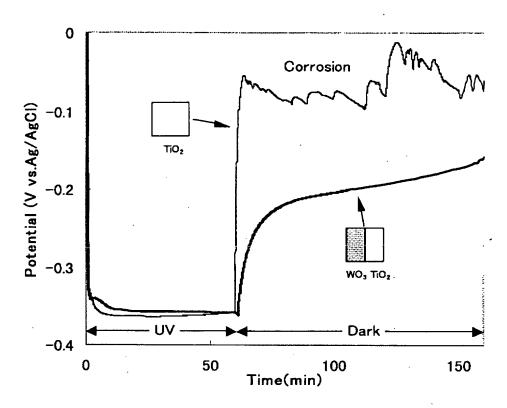


【図9】

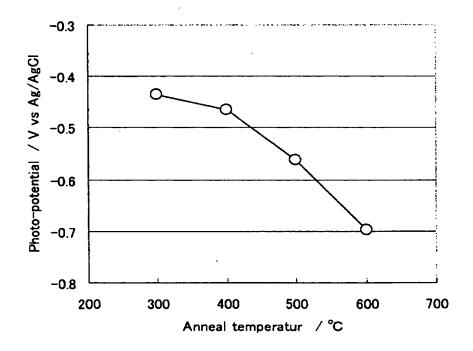


SUS304 表面に TiO2 と WO3 を半分ずつ塗布した場合の電位変化

【図10】



【図11】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】光照射時におよび非照射時の双方において、金属材料を有効に防食する ための方法、および防食材を提供する。

【解決手段】光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体と、金属材料の腐食電位よりも負の酸化還元電位を有しており、かつ光励起半導体の伝導体の電位よりも正の酸化還元電位を有するエレクトロクロミック材料とを使用する。光照射時には光励起半導体からの電子を金属材料へと移動させると共にエレクトロクロミック材料に電子を貯蔵する。非照射時においては、エレクトロクロミック材料から金属材料へと電子を移動させることによって、金属材料の電位を腐食電位よりも負に維持する。

【選択図】

図 1

## 出願人履歴情報

識別番号

[591115936]

1. 変更年月日

1991年 5月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

氏 名

藤嶋 昭

# 出願人履歴情報

識別番号

[591237917]

1. 変更年月日

1995年 6月22日

[変更理由]

住所変更

住 所

栃木県宇都宮市宝木町2丁目880番地

氏 名

光陽電気工事株式会社